



日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 7月27日

出願番号

Application Number:

特願2000-227431

出願人

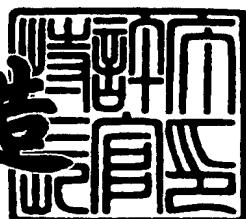
Applicant(s):

東洋紡績株式会社

RECEIVED
NOV 13 2001
TO 1700

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3091255

【書類名】 特許願

【整理番号】 CN00-0489

【提出日】 平成12年 7月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/00

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
総合研究所内

【氏名】 小木 浩二

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
総合研究所内

【氏名】 幸田 元

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
総合研究所内

【氏名】 田口 祐二

【特許出願人】

【識別番号】 000003160

【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

【代表者】 津村 準二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000619

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感光性樹脂積層体およびそれからなる標識板用版材

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも支持体、接着層及び感光性樹脂層を有する感光性樹脂積層体であって、該感光性樹脂積層体の全光線透過率が60%以上であることを特徴とする感光性樹脂積層体。

【請求項2】 少なくとも支持体、接着層及び感光性樹脂層を有する感光性樹脂積層体であって、該支持体の全光線透過率A%，該感光性樹脂積層体の全光線透過率B%とした時に、下記式(1)を満足することを特徴とする感光性樹脂積層体。

【数1】

$$\frac{(A-B)}{A} \times 100 \leq 15 \quad (1)$$

【請求項3】 感光性樹脂層の厚みが500μm以上、ショア硬度が50以上である請求項1または2記載の感光性樹脂積層体。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の感光性樹脂積層体からなる標識板用版材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、展示パネル、装飾用楯、ネームプレート、点字表示板等の標識板に用いられる感光性樹脂積層体およびそれからなる標識板用版材に関するもので、特に意匠性の優れた標識板を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】

感光性樹脂層をパターンを介して露光し、その後現像することにより得られる標識板用感光性樹脂積層体については、特開昭58-55927公報や特開平9

-6267号公報などに開示されており、レリーフを有する展示パネルや点字を含む標識板に利用されている。

しかし、昨今の標識板には表示板加工時に曲げ加工を行ったり、透明な標識板を作成するなどの市場要求がある。ところが一般的に使用されているフェノール板を支持体とする感光性樹脂積層体は標識板加工時に曲げ加工を行ったり、透明な標識板を作成するには不適であった。また、支持体を無色透明な基板を使用しても、感光性樹脂自体が着色したものしかなく、そこで意匠性にすぐれた標識板に加工するのに好適な感光性樹脂積層体が求められていた。

【0003】

一方、感光性樹脂組成物には熱重合禁止や感度調整等の効果を目的にナフトキノン類化合物などを添加しているが、これらの化合物自体が着色しているため、これらの化合物を添加した組成で製造すると、どうしても着色のある感光性樹脂が出来てしまい、意匠性に優れた標識板に使用するには問題があった。また着色を押さえるためにこの添加量を減らしても、製造途中でポリマーのゲル化が起きてしまい、製造できなくなる等の問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は展示パネル、装飾用楯、ネームプレート、点字表示板等に用いる感光性樹脂積層体において、標識板加工時に曲げ加工を行ったり、透明な標識板を作成することが可能な、意匠性に優れた標識板用感光性樹脂積層体を得ることを課題とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明者らは、鋭意、研究、検討した結果、遂に本発明を完成するに到った。すなわち本発明は、①少なくとも支持体、接着層および感光性樹脂層を有する感光性樹脂積層体であって、該感光性樹脂積層体の全光線透過率が60%以上であることを特徴とする感光性樹脂積層体。②少なくとも支持体、接着層および感光性樹脂層を有する感光性樹脂積層体であって、該支持体の全光線透過率A%、該感光性樹脂積層体の全光線透過率B%とした時に、下

記式(1)を満足することを特徴とする感光性樹脂積層体。③感光性樹脂層の厚みが500μm以上、ショア硬度が50以上である前記①または②記載の感光性樹脂積層体。④前記①～③のいずれかに記載の感光性樹脂積層体からなる標識板用版材である。

【0006】

【数2】

$$\frac{(A-B)}{A} \times 100 \leq 15 \quad (1)$$

【0007】

【発明の実施の形態】

次に本発明について、さらに詳細に説明する。

本発明の特徴は、感光性樹脂積層体全体の全光線透過率が60%以上であるが、本発明で用いられる感光性樹脂層の全光線透過率も60%以上であることが好ましく、さらに70%以上が好ましく、特に75%以上が望ましい。該感光性樹脂層として用いられる感光性樹脂組成物としては公知のものを使用することが可能であり、具体的には可溶性高分子化合物（例えば、ポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリエーテルエステルアミド、ポリエーテルアミド、ポリウレタンなど）、光重合性又は光架橋性モノマー（例えば、多価アルコールのアクリレート、多価アルコールのエポキシアクリレート、N-メチロールアクリルアミドなど）、光重合開始剤（例えば、ベンジルジメチルケタール、ベンゾインジメチルエーテル等）、必要によって可塑剤、界面活性剤、染料等を配合してなる感光性樹脂組成物が挙げられる。

【0008】

本発明で使用できる添加剤は、熱安定剤としてフェノチアジンやクペロン誘導体等のヒドロキシルアミン誘導体などの添加剤が挙げられる。これらの配合比としては樹脂固形分0.005重量%未満であると熱重合禁止効果がなく、製造途中でポリマーのゲル化が起きてしまい、また0.05重量%を超えると製造された樹脂が

着色してしまい、透明性のある樹脂を製造するのは問題がある。したがって、感光性樹脂層を無色透明にするための配合比としては、樹脂固形分0.005~0.05重量%が好ましく、より好ましくは、0.01~0.03重量%が良い。

【0009】

その他、重合禁止剤としてハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテルや2、6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール等を0.001~5重量%含有させてもよい。また、可塑剤としてエステルやアミド等の低分子可塑剤、ポリエスチルやポリエーテル、液状ゴム類等のオリゴマーを含有させて光硬化物の物性を変化させることができる。

【0010】

なお、前記感光性樹脂層の厚みは500μm以上が好ましく、特に800~1200μmが好ましい。またショア硬度は50以上が好ましく、特に55~65が好ましい。

【0011】

次に、本発明における支持体（以下、支持板という場合もある）も、全光線透過率が60%以上であることが好ましく、さらに70%以上が好ましく、特に80%以上が望ましい。具体的には、ガラス板の他、ポリエチレンテレフタレート樹脂やアクリル樹脂などの無色のポリマー成型板などが挙げられ、またこのポリマー成型板の樹脂は共重合やブレンドで変性又は可塑剤などの添加剤を配合して改質した樹脂を使用した板であってもかまわない。該支持体の厚みは1mm以上であり、通常1mm~10mmの範囲で用途・デザインに適した厚みが選ばれる。厚みが1mm未満の支持体では樹脂製板自身の反りが発生しやすく、標識板用途に向かないし、厚みが10mmを超えると板を簡単に切りにくいや重量が重くなり不便となるので好ましくない。

【0012】

本発明感光性樹脂積層体を得る方法としては、前記支持板上に後述する接着剤を塗布し、感光性樹脂層を積層するが、公知の方法で積層することができる。例えば熱プレス、注型、あるいは溶融押出し、溶液キャスト、ラミネートなどの任意方法で前記支持体上に積層することができる。

【0013】

前記感光性樹脂層は、予め、例えばポリエチレンテレフタレート等の樹脂製フィルムを支持体として、その上に積層したもの（以下、感光性樹脂積層体前駆体という）を作成しておき、それを標識板とするときに、樹脂製フィルムをはがし、前記厚みが1mm以上の支持板上に積層してもよい。

【0014】

なお、前記感光性樹脂積層体前駆体の作成方法としては、通常の印刷版用感光性樹脂積層体を製造する方法が採用でき、例えば、前記樹脂製フィルム（この場合、接着剤を付与しない方が好ましい）と、粘着性のない透明で現像液に分散又は溶解する高分子（ポリビニルアルコールやセルロース類等であり、スリップコート層ともいう）を1～3μmの厚みで塗布した、カバーフィルムとなる例えば、ポリエステルの125μm厚みのフィルムとの間に、感光性樹脂組成物を溶融押し出しして積層し、つまり、下から順に、樹脂製フィルム、感光性樹脂層、スリップコート層およびカバーフィルムからなる感光性樹脂積層体前駆体が得られる。

【0015】

本発明において、前記支持板に、感光性樹脂層（さらにスリップコート層やカバーフィルムを有していてもよい）を貼り合わせる際に、使用する接着層としては、公知の接着剤を使用すること可能であり、具体的には可溶なポリエステルを多価イソシアネートで硬化させたポリエステルウレタン系接着剤、エポキシ系接着剤などが挙げられる。その中でもポリエステルウレタン系接着剤はポリエチレンテレフタレート樹脂及び变成ポリエチレンテレフタレート樹脂との接着に優れるために好ましい。接着層組成物には、他の少量成分を添加することができる。添加物としては、可塑剤、染料、紫外線吸収剤、ハレーション防止剤、界面活性剤、光重合性ビニルモノマーなどが挙げられる。

【0016】

接着層を支持体上に設ける方法としては、接着層用組成物溶液を所定の厚みに塗布した後溶剤を除去するのが一般的である。塗布方法としては、ロールコーダー、カーテンフローコーダー、スリットダイコーダー、グラビアコーダー、スプ

レーなど公知の方法が使用可能である。支持体にコートしたのちの接着層の乾燥処理は、乾燥炉の中で熱風を吹きつける方法が一般的である。本発明の接着層を乾燥する処理条件は30°C以上120°C以下の条件で最適な時間を設定すればよいが、支持体の熱変形より70°C以下が好ましい。又処理時間は1分～30分の間が適当である。

【0017】

接着層の厚みは、0.5μ～100μの範囲にあることが好ましい。厚みが0.5μ以下では感光性樹脂層と接着層間の接着力が発現し難く、また接着層の厚みが100μを超えると塗工液を乾燥する時に発泡して気泡が混入する問題点が発生する。このような理由から、接着層の厚みは0.5μ～100μの範囲にあることが好ましく、特に1μ～50μが好ましい。

【0018】

以上、支持板、接着剤層および感光性樹脂層（さらにスリップコート層やカバーフィルムを有していてもよい）を有する本発明感光性樹脂積層体の全光線透過率は60%以上であり、好ましくは70%以上、特に75%以上が望ましい。なお全光線透過率が60%未満の場合は、該感光性樹脂積層体が着色や濁りを生じて外観上見栄えが悪い、塗装などの後加工したときに色合いが異なってくる、等の理由から好ましくない。

また、支持体の全光線透過率A%，該感光性樹脂積層体の全光線透過率B%とした時に、前記式（1）を満足することが好ましく、さらには式（1）における右辺の値が10以下、特に5以下が望ましい。なお前記式（1）を満足しない場合も、該感光性樹脂積層体が着色や濁りを生じて外観上見栄えが悪い、塗装などの後加工したときに色合いが異なってくる、等の理由から好ましくない。

【0019】

次に本発明感光性樹脂積層体から標識板を作成する方法としては、通常の印刷版を作成する方法を採用することができ、例えば、感光性樹脂層上にスリップコート層を介して、あるいは介さず、透明画像部を有するネガフィルムまたはポジフィルムを密着して重ね合せ、その上方から活性光線を照射して露光をおこなうと、露光部のみが不溶化ならびに硬化する。活性光線は通常300～450nm

の波長を中心とする高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノン灯、ケミカルランプなどの光源を用いることができる。

【0020】

次いで、適当な溶剤、特に本発明では中性の水により非露光部分を溶解除去することによって、鮮明な画像部を有するレリーフ板を得る。このためには、スプレー式現像装置、ブラシ式現像装置などを用いることができる。

【0021】

以上の方針により、レリーフを有する標識板を作成することができ、レリーフの上には、さらに着色剤や紫外線吸収剤等を含んだ塗料を塗布したり、文字や画像の上に箔押しを施したり、塗料で色をつけたり、支持体の裏側に色や模様を付けたり、化粧板などと張り合わせたり、あるいは必要に応じて支持体を加熱しながら曲げ加工をおこなったりする等の方法により、種々の標識板が得られ、その用途を拡大することができる。

【0022】

【実施例】

次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものでない。なお、実施例における全光線透過率は日本電色工業株式会社製濁度計（ヘイズメーター、NDH-1001DP）を使用して測定した値である。

【0023】

参考例1

積層する感光性樹脂組成物としては、ε-カプロラクタム525部、N-(2-アミノエチル)ピペラジンとアジピン酸とのナイロン塩400部、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンとアジピン酸とのナイロン塩75部をオートクレーブ中で溶融重縮合して共重合ナイロンを得た。得られたポリマー55部、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩0.01部、ハイドロキノンモノエチルエーテル0.1部、N-エチルトルエンスルホンアミド7部を60℃のメタノール47部、水96部の混合溶液に溶解した後、グリシジルメタクリレート2部を加えて2時間攪拌し、ポリマー末端にグリシジルメタクリレー

トを反応させた。この溶液に亜硫酸アンモニウム0.3部、シュウ酸0.3部とメタクリル酸4部を添加し、そののちトリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテルとアクリル酸との開付加反応によって得られたアクリレート31部、ベンジルジメチルケタール1.0部を加え感光性樹脂組成物の溶液を得た。この溶液をポリエステルフィルム上に流延しメタノールを蒸発除去し、厚み約800 μ mの感光性樹脂組成物aを得た。

【0024】

参考例2

参考例1において、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩0.01部の代わりにフェノチアジン0.04部を添加した以外は全て参考例1と同様にして感光性樹脂組成物bを得た。

【0025】

参考例3

参考例1と同様に、共重合ナイロンポリマー55部、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩0.01部、ハイドロキノンモノエチルエーテル0.1部、N-エチルトルエンスルホンアミド7部を60℃のメタノール47部、水96部の混合溶液に溶解した後、グリシジルメタクリレート2部を加えて2時間攪拌し、ポリマー末端にグリシジルメタクリレートを反応させた。この溶液に亜硫酸アンモニウム0.3部、シュウ酸0.3部とメタクリル酸4部を添加し、そののちトリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテルとアクリル酸との開付加反応によって得られたアクリレート31部、ベンジルジメチルケタール1.0部、フェノチアジン0.02部を加え、感光性樹脂組成物の溶液を得た。この溶液をポリエステルフィルム上に流延しメタノールを蒸発除去し、厚み約800 μ mの感光性樹脂組成物cを得た。

【0026】

参考例4

参考例1においてニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩0.01部の代わりに1,4-ナフトキノン0.04部を添加した以外は全て参考例1と同様にして感光性樹脂組成物dを得た。

【0027】

参考例5～7（支持体の作成）

支持体として、厚み2mmの下記表1に示す全光線透過率を有するアクリル樹脂（三菱レイヨン（株）製アクリライト）、硬質塩化ビニル樹脂（メイバン（株）製エンビバン）および変性ポリエチレンテレフタレート樹脂（アクリサンダー（株）製サンダーP E T）を使用した。

接着層はポリエステルウレタン系接着材を用い、接着層用組成物溶液は次のように調整した。東洋紡績（株）製ポリエステル系樹脂「バイロンR V-200」80重量部をトルエン／メチルエチルケトン=80/20（重量比）の混合溶剤1940重量部に80℃で加熱溶解した。冷却後、イソシアヌレート型多価イソシアネートとしてヘキサメチレンジイソシアネートとトルエンジイソシアネートを原料とする住友バイエルウレタン（株）製「デスマジュールH L」を20重量部、硬化触媒としてトリエチレンジアミン0.06重量部を添加し、10分攪拌した。

このようにして得られた接着層用組成物溶液を膜厚みが7μmとなるように、厚み2mmの前記支持体上にそれぞれ塗布し、50℃で15分間乾燥キュアして接着層を塗布した支持体（以下アクリル板、塩ビ板、PET-Gという）を得た。

【0028】

【表1】

		全光線透過率A (%)
支持体	アクリル板	92.8
	塩ビ板	79.3
	PET-G	89.8

【0029】

実施例1～3

参考例1で得られた感光性樹脂組成物aと、参考例5～7で得られた接着層を塗布した各支持体とをそれぞれ貼り合わせた後、その間に水を注入する。積層する厚みに合わせてギャップクリアランスを調整したゴムローラーを通して25℃

の室温で感光性樹脂層の圧着を行い、無色透明な感光性樹脂積層体を製造した。
その結果を表2に示す。

【0030】

実施例4～6

参考例2で得られた感光性樹脂組成物bと、参考例5～7で得られた接着層を塗布した各支持体とをそれぞれ貼り合わせた後、その間に水を注入する。積層する厚みに合わせてギャップクリアランスを調整したゴムローラーを通して25℃の室温で感光性樹脂層の圧着を行い、無色透明な感光性樹脂積層体を製造した。
その結果を表2に示す。

【0031】

実施例7～9

参考例3で得られた感光性樹脂組成物cと、参考例5～7で得られた接着層を塗布した各支持体とをそれぞれ貼り合わせた後、その間に水を注入する。積層する厚みに合わせてギャップクリアランスを調整したゴムローラーを通して25℃の室温で感光性樹脂層の圧着を行い、無色透明な感光性樹脂積層体を製造した。
その結果を表2に示す。

【0032】

比較例1～3

参考例4で得られた感光性樹脂組成物dと、参考例5～7で得られた接着層を塗布した各支持体とをそれぞれ貼り合わせた後、その間に水を注入する。積層する厚みに合わせてギャップクリアランスを調整したゴムローラーを通して25℃の室温で感光性樹脂層の圧着を行い、無色透明な感光性樹脂積層体を製造した。
その結果を表3に示す。

【0033】

【表2】

感光性樹脂組成物	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
支持体	a	a	b	b	c	c	c	c	c
アクリル板	アクリル板	PET-G	アクリル板	塩ビ板	PET-G	アクリル板	塩ビ板	PET-G	PET-G
積層体の全光線透過率	88.4	71.2	80.5	84.9	73.3	85.9	85	73.2	80.8
$((A-B)/A) \times 100$	4.7	10.2	10.4	8.5	7.6	4.3	8.4	7.7	10

【0034】

【表3】

	比較例1	比較例2	比較例3
感光性樹脂組成物	d	d	d
支持体	アクリル板	塩ビ板	PET-G
積層体の全光線透過率	59.8	53.3	58.5
((A-B)/A) ×100	35.6	32.8	34.9

【0035】

参考例8

前記実施例1～9で得られた本発明感光性樹脂積層体を7日間以上保管した後に、 $125\text{ }\mu\text{m}$ のポリエスチルフィルムを剥離して、真空中でケミカルランプで3分間露光した。次にブラシ式ウォッシャー（ $100\text{ }\mu\text{m}$ φナイロンブラシ、日本電子精機（株）制作 JW-A2-PD型）で水道水を現像液にして、 23°C で2分間現像してレリーフ画像を有する標識板を得ることができた。

【0036】

【発明の効果】

以上かかる構成よりなる本発明標識板用感光性樹脂積層体は、支持体の曲げ加工が容易で、かつ支持体の厚みや無色透明性に特徴を有する意匠性に優れた、標識板に適した感光性樹脂積層体を提供し、産業界に寄与すること大である。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】展示パネル、装飾用楯、ネームプレート、点字表示板等の標識板に用いられる感光性樹脂積層体であって、特に意匠性の優れた標識板を提供すること。

【解決手段】①少なくとも支持体、接着層および感光性樹脂層を有する感光性樹脂積層体であって、該感光性樹脂積層体の全光線透過率が60%以上であることを特徴とする感光性樹脂積層体。②少なくとも支持体、接着層および感光性樹脂層を有する感光性樹脂積層体であって、該支持体の全光線透過率A%，該感光性樹脂積層体の全光線透過率B%とした時に、下記式(1)を満足することを特徴とする感光性樹脂積層体。③感光性樹脂層の厚みが500μm以上、ショア硬度が50以上である前記①または②記載の感光性樹脂積層体。④前記①～③のいずれかに記載の感光性樹脂積層体からなる標識板用版材。

【数1】

$$\frac{(A - B)}{A} \times 100 \leq 15 \quad (1)$$

【選択図】なし

出願人履歴情報

識別番号 [000003160]

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

氏 名 東洋紡績株式会社